



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

# ⑩ Offenlegungsschrift DE 197 42 980 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 K 6/00**  
A 61 K 6/083  
A 61 K 6/10

②1 Aktenzeichen: 197 42 980.7  
②2 Anmeldetag: 29. 9. 97  
④3 Offenlegungstag: 1. 4. 99

DE 197 42 980 A 1

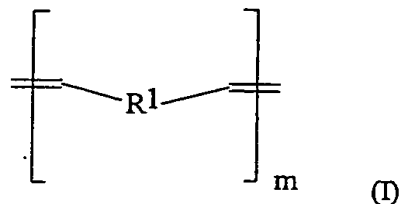
⑦1 Anmelder:  
ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Abitz & Partner, 81679 München

⑦2 Erfinder:  
Bissinger, Peter, Dr., 86415 Mering, DE  
  
⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
DE 196 16 183 A1  
DE 196 08 313 A1  
US 55 39 060  
EP 07 92 881 A1  
JP 3-291205 A, In: Patents Abstracts of Japan,  
C-923, March 31, 1992, Vol. 16, No. 126;

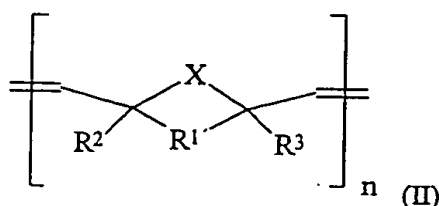
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Dentalmassen auf der Basis von ROMP-Oligomeren oder -Polymeren

⑤7 Die Erfindung betrifft Dentalmassen, enthaltend  
(a) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), Oligomere und/  
oder Polymere,  
(b) 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), Füllstoffe,  
(c) 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (a), mindestens eines  
Initiators oder eines Initiatorsystems,  
(d) 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), übliche Hilfs-  
stoffe, einschließlich Pigmente, röntgenopake Zusatzstof-  
fe und/oder Thixotropie-Hilfsmittel,  
dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Gew.-% der Kom-  
ponente (a) Oligomere- bzw. Polymere der allgemeinen  
Formel

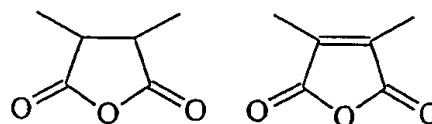


bzw.

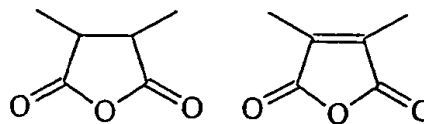


sind, in welchen bedeuten:  
X gleich CH<sub>2</sub>, NH, O oder S,  
m einen Wert von 10 bis 20000,

n einen Wert von 10 bis 20000  
R<sup>1</sup> gleich -CHR<sup>4</sup>-CHR<sup>5</sup>-, -CR<sup>4</sup>=CR<sup>5</sup>-,



, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylen, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Epoxyalkylen,  
oder C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-o-Arylen welches durch Alkyl, OH, NH<sub>2</sub>,  
C(O)OR<sup>6</sup>, C(O)NHR<sup>6</sup>, PO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>H, Cl, Br oder F substitu-  
iert sein kann,  
R<sup>1</sup> gleich -CHR<sup>4</sup>-CHR<sup>5</sup>-, -CR<sup>4</sup>=CR<sup>5</sup>-,



, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleich H, C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyl, C(O)OR<sup>6</sup>, C(O)NHR<sup>6</sup>,  
PO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>H, OH und  
R<sup>6</sup> gleich H oder einen linearen, verzweigten oder cycli-  
schen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl- oder -Arylrest, der 0-10 O- oder N-Atome  
und 0 bis 5 Carbonylgruppen enthalten kann und gesättigt oder ungesättigt ist, mit der Maßgabe, daß diese  
Verbindungen Gruppen enthalten, welche durch radikalische oder kationische Polymerisation bzw. durch eine Zementreaktion zu einer Aushärtung der Massen führen. Die  
Dentalmassen ...

DE 197 42 980 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Dentalmassen, die Oligomere oder Polymere enthalten, welche durch Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation erhalten werden.

- 5 In polymerisierbaren Dentalmassen werden bislang vorwiegend ethylenisch ungesättigte Monomere, bevorzugt Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet. Besonders häufig wird dabei das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-propylen (Bis-GMA) [US-A-3 066 112] eingesetzt. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) dienen auch heute noch als Standardrezeptur für dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Die Aushärtung derartiger Massen beruht auf einer radikalischen Polymerisationsreaktion welche durch entsprechend aktivierte radikalbildende Initiatoren gestartet wird. Problematisch hierbei ist der bei der Polymerisation auftretende nachteilige Polymerisationsschrumpf. Dieser kann beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial zur Bildung von Verfärbungen am Kavitätenrand des Zahnes oder sogar zur Entstehung von Randspalten mit anschließendem Sekundärkariesrisiko führen.

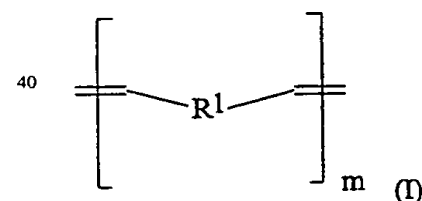
- 10 Neben diesen radikalisch polymerisierenden Systemen werden als dentale Füllungs- und Befestigungsmaterialien auch Zweikomponentensysteme verwendet, die durch eine Zement-Reaktion zwischen einem reaktiven Füllstoff und einer mit diesem Füllstoff reagierenden Flüssigkeit bestehen. Beispiele hierfür sind die Phosphat-, Silikat-, Carboxylat-[DE-B-16 17 688] und Glasionomerelemente [DE-A-21 01 889]. Eine allgemeine Übersicht über dieses Gebiet findet sich z. B. in A.D. Wilson; Chemical Society Reviews (1978), 7, (2), 265-296 oder in D. Welker, A. Rzanny, R. Göbel; Dental Magazin (1997), 2, 64-76. Diese Zementmaterialien haben gegenüber den radikalisch polymerisierenden Dentalmassen den großen Nachteil, daß ihre mechanischen Eigenschaften wie Druck- und Biegefestigkeiten deutlich schlechter sind. Die Ursache hierfür ist im Falle der Glasionomerelemente unter anderem eine recht hohe Flexibilität der Polycarbonsäure der Flüssigkeit.

- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Dentalmaterialien bereit zu stellen, die Oligomere oder Polymere enthalten welche im Falle von radikalisch polymerisierenden Systemen zu geringem Volumenschrumpf und im Falle von Zementsystemen zu besseren mechanischen Werten führen.

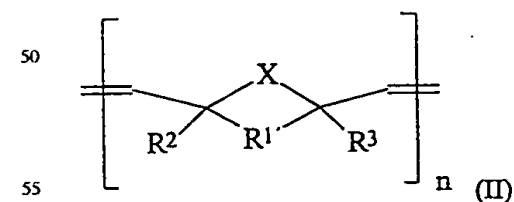
25 Gelöst wird die Aufgabe durch die Bereitstellung von Massen, welche enthalten:

- (a) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), Monomere, Oligomere und/oder Polymere,  
 30 (b) 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), Füllstoffe,  
 (c) 0,05 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf (a), mindestens eines Initiators oder eines Initiatorsystems, und  
 (d) 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), übliche Hilfsstoffe, einschließlich Pigmente, röntgenopake Zusatzstoffe und/oder Thixotropie-Hilfsmittel,

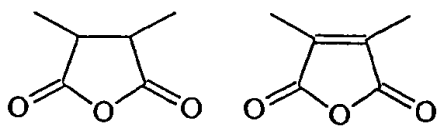
- 35 dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Gew.-% der Komponente (a) Oligomere- bzw. Polymere der allgemeinen Formel



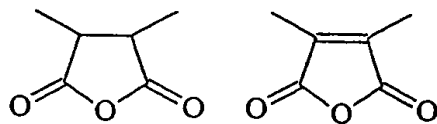
45 bzw.



- 55 sind, in welchen bedeuten:  
 X gleich  $\text{CH}_2$ , NH, O oder S,  
 m einen Wert von 10 bis 20.000,  
 n einen Wert von 10 bis 20.000,  
 $\text{R}^1$  gleich  $-\text{CHR}^4-\text{CHR}^5-$ ,  $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ ,



$C_2$ - $C_{10}$ -Alkylen,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylen,  $C_2$ - $C_{10}$ -Epoxyalkylen, oder  $C_6$ - $C_{15}$ -o-Arylen welches durch Alkyl, OH,  $NH_2$ ,  $C(O)OR^6$ ,  $C(O)NHR^6$ ,  $PO_3H$ ,  $SO_3H$ , Cl, Br oder F substituiert sein kann,  $R^1$  gleich  $-CHR^4-CHR^5-$ ,  $-CR^4=CR^5-$ ,



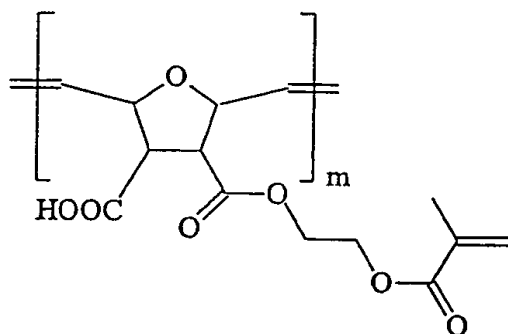
$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  gleich H,  $C_1$ - $C_{15}$ -Alkyl,  $C(O)OR^6$ ,  $C(O)NHR^6$ ,  $PO_3H$ ,  $SO_3H$ , OH und  $R^6$  gleich H oder einen linearen, verzweigten oder cyclischen  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl- oder -Arylrest, der 0-10 O- oder N-Atome und 0 bis 5 Carbonylgruppen enthalten kann und gesättigt oder ungesättigt ist, mit der Maßgabe, daß diese Verbindungen Gruppen enthalten, welche durch radikalische oder kationische Polymerisation bzw. durch eine Zementreaktion zu einer Aushärtung der Massen führen.

Oligomere oder Polymere der allgemeinen Formeln I und II können durch Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) erhalten werden. Die Ring-Öffnungs-Metathese-Polymerisation ist literaturbekannt und wird seit einigen Jahren auch industriell eingesetzt [Comprehensive Polymer Sci.; 4, 109-142]. Verwendungen dieser durch ROMP gewonnenen Oligomeren bzw. Polymeren für dentale Anwendungen sind nicht bekannt.

Es wurde im Rahmen dieser Erfindung überraschenderweise festgestellt, daß Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) für dentale Zwecke gut geeignet sind und zu Massen mit besonderen Eigenschaften führen. Im Falle von radikalisch polymerisierenden Systemen ergibt sich ein geringerer Volumenschrumpf; und bei Zementsystemen erhält man bessere mechanische Werte. Dies gilt sowohl wenn die Verbindungen der Formeln (I) und (II) alleine als auch wenn sie als Mischung in den Dentalmassen enthalten sind.

Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) welche in den hier offenbarten Dentalmassen durch radikalische Polymerisation zur Aushärtung führen, sind solche die mindestens einfach ethylenisch ungesättigt sind. Bevorzugt sind Verbindung welche Acrylat- oder Methacrylatgruppen beeinhalt.

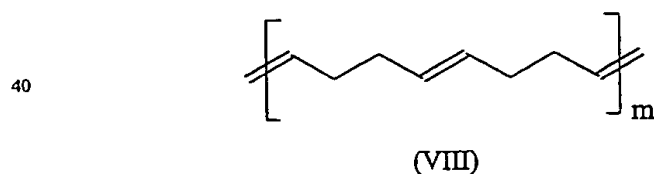
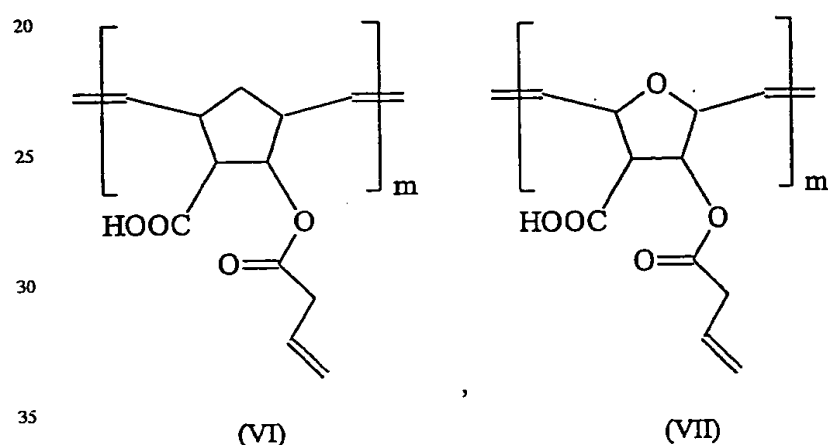
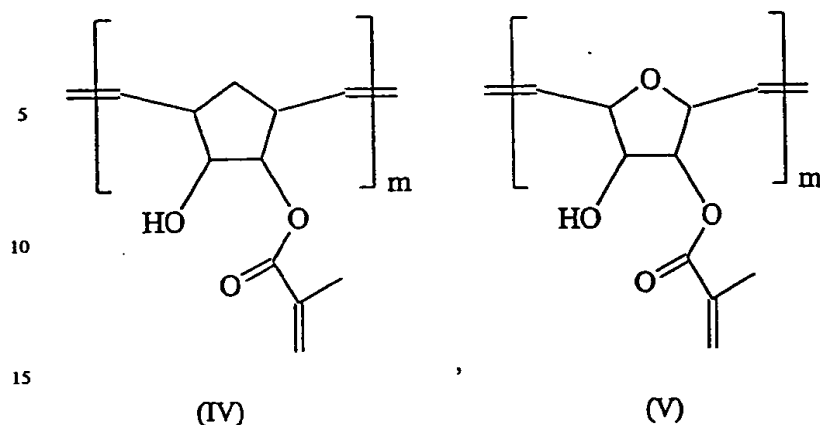
Besonders bevorzugt ist Verbindung (III) mit  $m = 1000-3000$ :



(III)

Diese ethylenisch ungesättigten Oligomeren bzw. Polymeren können in den offenbarten Dentalmassen entweder alleine oder in Kombination mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden. Bevorzugt verwendete ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Acrylate oder Methacrylate. Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Bis-GMA, TEGDMA, Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decandiacrylsäureester sowie 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-propyliden.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind den Formeln (IV) - (VIII) zu entnehmen (mit  $m = 1000-3000$ ):

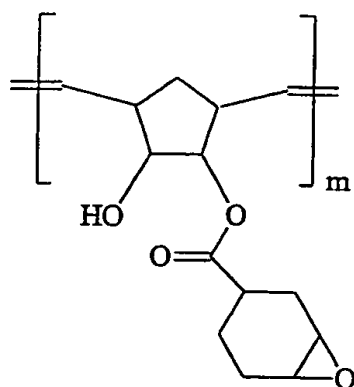


45 Die Synthese der Verbindungen (III)-(VII) erfolgt dabei jeweils durch eine ROMP entsprechender Norbonenderivate, welche wiederum durch Diels-Alder-Reaktion gewonnen werden. Eine allgemeine Beschreibung dieser Reaktionsfolgen ist z. B. in "Comprehensive organometallic Chemistry II: a review of the literature 1982-1994", Elsevier 1995, Seiten 1209-1232 zu finden. Die Verbindung (VIII) kann gemäß den Angaben aus A. Demonceau et al. in Macromolecules (1997), 30 Seiten 3127 bis 3136 hergestellt werden.

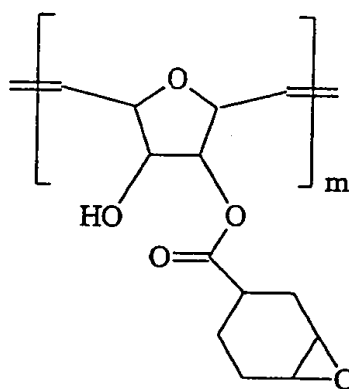
50 Radiakulbildende Katalysatoren gemäß Bestandteil (c) zur Aushärtung dieser ethylenisch ungesättigten Monomeren, Oligomeren und Polymeren können durch UV- oder sichtbares Licht aktivierbare Substanzen sein, wie z. B. Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, z. B. Campherchinon, wobei die Lichtpolymerisation durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

55 Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der radikalischen Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin oder Peroxid/Barbitursäurederivate u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z. B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z. B. Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

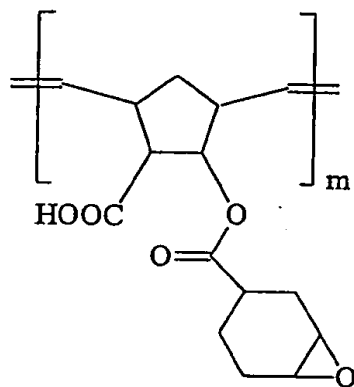
60 Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), welche in den hier offenbarten Dentalmassen durch kationische Polymerisation aushärten, sind vorzugsweise solche, die epoxyfunktionalisiert sind. Besonders bevorzugte Verbindungen dieses Typs sind in den Formeln (IX) bis (XIV) dargestellt (mit m gleich 1000 bis 3000):



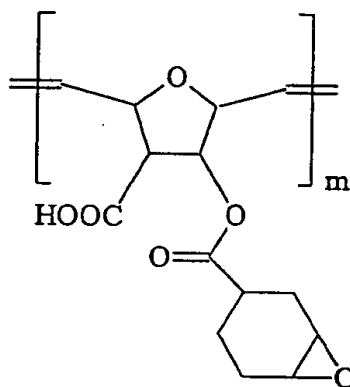
(IX)



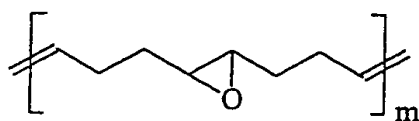
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

Die Synthese der Verbindungen (IX) bis (XII) kann dabei wieder aus den entsprechenden Vorstufen wie in "Comprehensive organometallic Chemistry H: a review of the literature 1982-1994", Elsevier 1995, Seiten 1209-1232 beschrieben durchgeführt werden. Die Verbindung (XIII) kann gemäß den Angaben aus A. Demonceau et al. in *Macromolecules* (1997), 30 Seiten 3127 bis 3136 hergestellt werden.

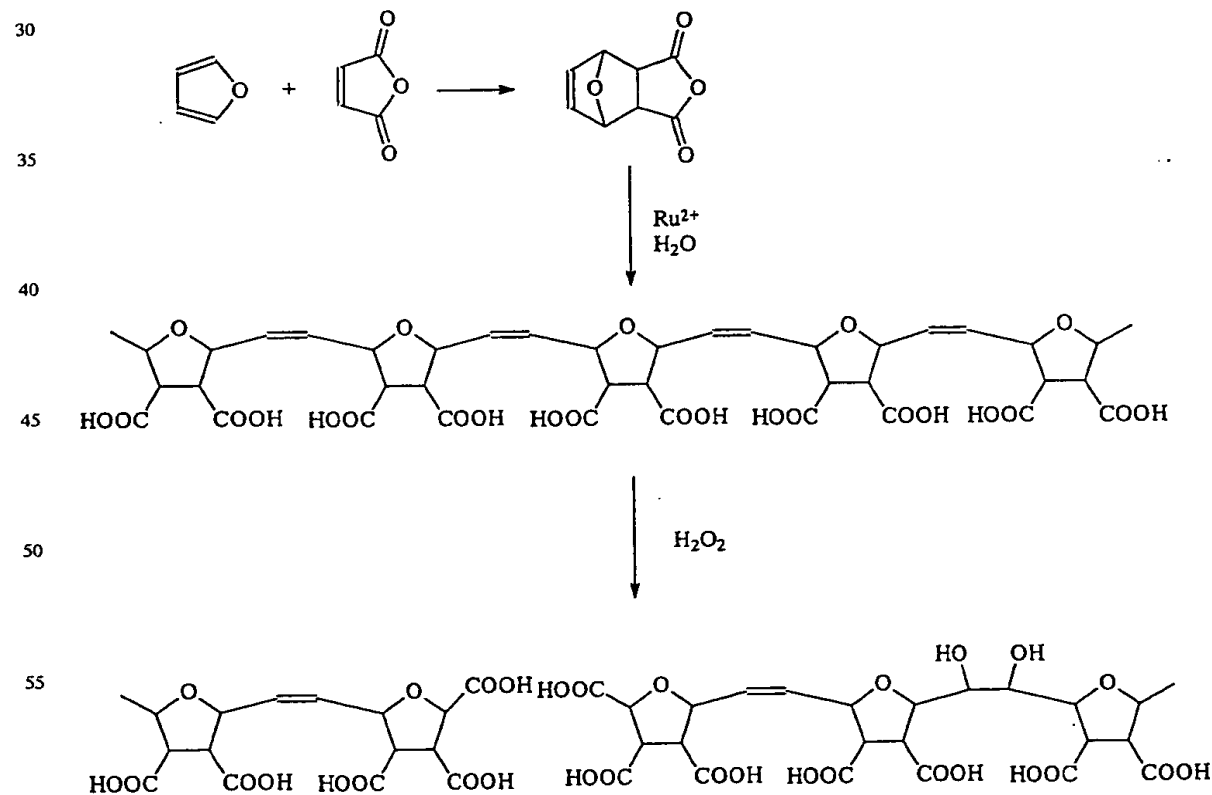
Die kationisch polymerisierbaren Verbindungen gemäß Formeln (I) und (II) können ebenfalls entweder alleine oder in Kombination mit epoxyfunktionellen Co-Monomeren eingesetzt werden. Besonders bevorzugte epoxyfunktionalisierte Co-Monomere sind das in DE-A-196 48 283 offenbarte 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexylcarboxylat und Tetrakis-[3,4-epoxycyclohexylethyl]-tetramethyltetracyclosiloxan.

Zur Aushärtung dieser epoxyfunktionalisierten Monomeren, Oligomeren bzw. Polymeren werden gemäß Bestandteil (c) Kationenbildner eingesetzt. Als Kationenbildner verwendet werden können Säurebildner wie z. B. Lewis oder Brønsted-Säuren bzw. Verbindungen, die solche Säuren freisetzen, welche die kationische Polymerisation initiieren, beispielsweise  $\text{BF}_3$  oder dessen etherische Addukte ( $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , etc.),  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{HAsF}_6$ ,  $\text{HSbF}_6$ ,  $\text{HBF}_4$  oder Substanzen, die nach Bestrahlen durch UV oder sichtbares Licht oder durch Wärme und/oder Druck die Polymerisation auslösen, wie z. B. (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)eisen-tetrafluoroborat, (eta-6-Cumol)(eta-5-cyclopentadienyl)-eisen-hexafluoroantimonat, substituierte Diaryliodoniumsalze und Triarylsulfonium-Salze, verwendet. Als Beschleuniger können Peroxyverbindungen vom Typ der Perester, der Diacylperoxide, der Peroxydicarbonate und der Hydroperoxide eingesetzt werden. Bevorzugt werden Hydroperoxide verwendet, als besonders bevorzugter Beschleuniger kommt Cumolhydroperoxid in etwa 70-90%iger Lösung in Cumol zum Einsatz. Das Verhältnis vom Photoinitiator zum Cumolhydroperoxid kann in weiten Grenzen von 1 : 0,001 bis 1 : 10 variiert werden, vorzugsweise wird jedoch ein Verhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 6 und besonders bevorzugt von 1 : 0,5 bis 1 : 4 verwendet. Die Verwendung von Komplexbildnern, wie beispielsweise Oxalsäure, 8-Hydroxychinolin, Ethylendiamintetraessigsäure und aromatischen Polyhydroxyverbindungen ist ebenfalls möglich. Als Verzögerer können Basen, typischerweise tertiäre Amine, zugesetzt werden.

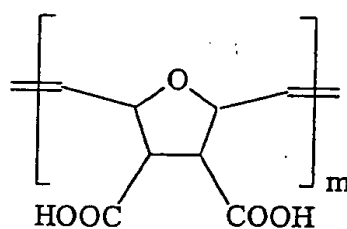
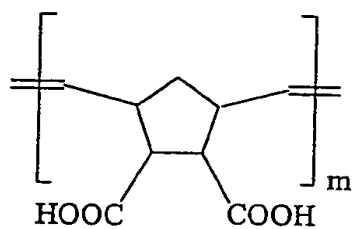
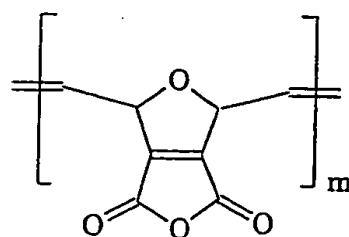
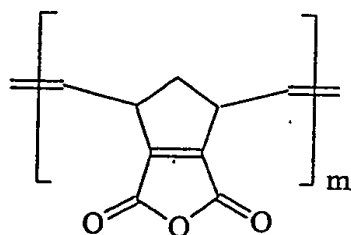
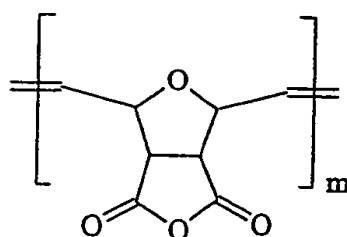
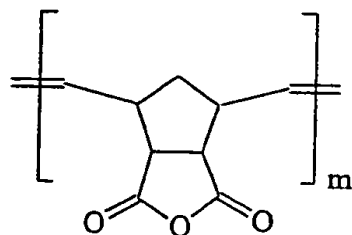
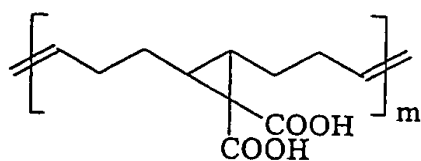
Geeignete Füllstoffe, welche in Verbindung mit den ethylenisch ungesättigten bzw. den epoxyfunktionalisierten Oligomeren oder Polymeren gemäß Bestandteil (b) eingesetzt werden können, sind in der Regel anorganische Füllstoffe. Beispielhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren oder deren Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese können zum einen röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche z. B. Strontium, Barium oder Lanthan enthalten, oder ein Teil der Füllkörper besteht aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der Selten-Erdmetalle. Zum besseren Einbau in die Polymermatrix ist es von Vorteil, die anorganischen Füllstoffe zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan, oder Trimethoxyglycidylsilan. Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung  $<20\ \mu\text{m}$  und insbesondere  $<5\ \mu\text{m}$  sowie eine obere Korngrenze von  $150\ \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $70\ \mu\text{m}$  und insbesondere  $25\ \mu\text{m}$ . Besonders bevorzugt werden Gemische von 5–25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von  $0,02\text{--}0,06\ \mu\text{m}$  und 65–85 Gew.-% Füllkörper mit einer mittleren Korngröße von  $1\text{--}5\ \mu\text{m}$  verwendet.

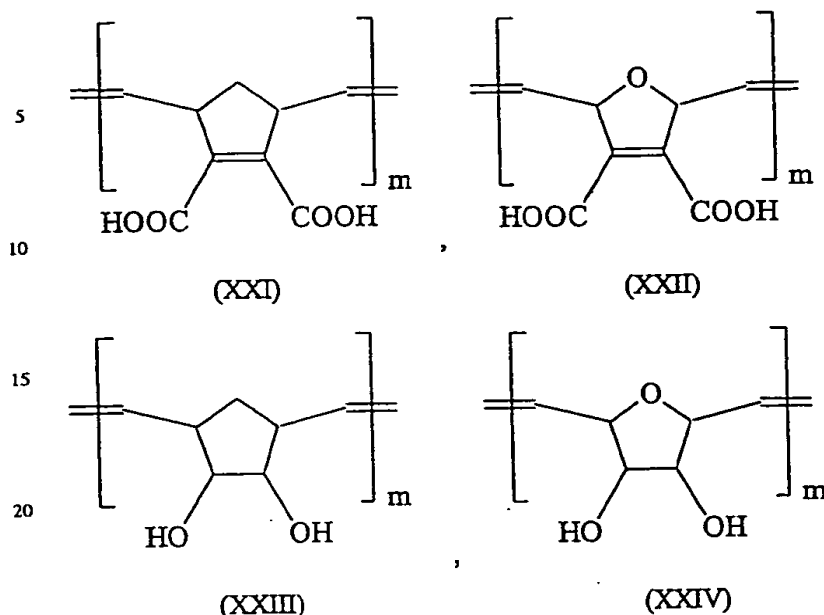
Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), welche durch eine Zementreaktion abbinden, enthalten vorzugsweise freie Carboxylgruppen. Bislang werden z. B. für die sog. Glasionomerzemente Polycarbonsäuren verwendet, denen als Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure zu Grunde liegen. Nachteilig an Zementen die mit solchen Polycarbonsäuren abbinden ist, daß sie im Vergleich zu anderen dentalen Füllungsmaterialien nur sehr schlechte Biegefestigkeitswerte aufweisen. Eine Ursache hierfür wird in der hohen Flexibilität der Polycarbonsäureketten gesehen, die zu keiner genügenden Steifigkeit des ausgehärteten Materials führen. Versuche die Carboxyl-Gruppendifichte pro Monomereinheit zu steigern führen meist zu Polymeren, welche für die Anwendung in einem Zementssystem nicht mehr genügend wasserlöslich sind.

Durch ROMP lassen sich aus 5,6-Carboxyl-substituierten Norbornenen literaturbekannte Polymersäuren herstellen, die in ihrer Polymerkette gemäß den Formeln (I) und (II) eine C-C-Doppelbindung und einen gesättigten Fünfring aufweisen. Diese Polymersäuren weisen ein Molgewicht pro Carbonylgruppe von  $105\text{--}107\ \text{g/mol}$  auf und sind überraschenderweise trotz ihrer deutlich niedrigeren Carboxyl-Gruppendifichte, verglichen mit herkömmlichen Polymersäuren, sehr gut wasserlöslich. Darüber hinaus binden diese durch ROMP gewonnenen Polymersäuren mit säurelöslichen Glaspulvern unter Zementbildung ab. Zudem bieten diese Säuren die Möglichkeit durch Folgereaktionen weiter modifiziert zu werden. So kann beispielsweise die Kettenlänge dieser Moleküle durch oxidative Spaltung gemäß dem folgenden Schema dem jeweiligen Anwendungsbedürfnis angepaßt werden.



Schema: ROMP zur Herstellung säurefunktioneller Oligomere und Polymere sowie deren oxidativer Abbau. Besonders bevorzugte Verbindungen die in Zementen eingesetzt werden können sind in den Formeln (XIV) bis (XXIV) dargestellt (mit  $m = 1000$  bis  $3000$ ):





Die Verbindung (XIV) kann gemäß den Angaben aus A. Demonceau et al. in *Macromolecules* (1997), 30 Seiten 3127 bis 3136 hergestellt werden. Die Synthese der Verbindungen (XV) bis (XXIV) kann dabei wieder aus den entsprechenden Vorstufen wie in "Comprehensive organometallic Chemistry H: a review of the literature 1982-1994", Elsevier 1995, Seiten 1209-1232 beschrieben durchgeführt werden.

Zur Verwendung in Dentalmassen können die hier beschriebenen Polymersäuren entweder alleine oder in Kombination mit bekannten und für Zemente bereits eingesetzten Säuren eingebracht werden. Solche Säuren sind beispielhaft in der DE-A-21 01 889 beschrieben.

Als säurelösliche Pulver gemäß Bestandteil (b) können herkömmliche Silikatzementpulver verwendet werden, wie sie ebenfalls in der DE-A-21 01 889 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch die Verwendung von Calcium-aluminium-fluoro-silikatglaspulvern, die in der DE-A-20 61 513 beschrieben sind. Geeignete Silikatzementpulver sind außerdem in "Chemical Society Reviews" (1978), 7 (2), 265-296 angegeben.

Die Dentalzemente werden gewöhnlich in Form eines Zweikomponentensystems angewendet, welches aus einer flüssigen und einer pulverförmigen Komponente besteht. Die erfindungsgemäßen Oligomer- bzw. Polymersäuren können gemäß einer Ausführungsform i) der Erfindung Teil der Anrührflüssigkeit und gemäß einer anderen Ausführungsform ii) Teil der Pulverkomponente sein:

In dem zuerst genannten Fall (i) besteht die Anrührflüssigkeit aus einer wässrigen Lösung der vorstehend definierten Oligomer- bzw. Polymer-Säuren sowie von herkömmlichen Polymersäuren und gegebenenfalls üblichen Zusätzen. Die säurehaltigen Monomere liegen im allgemeinen in einer Konzentration von mindestens 20%, meist 30 bis 60 Gew.-%, insbesondere 40 bis 50 Gew.-% in der wässrigen Lösung vor, wenn das Zementssystem als Zahnfüllzement bestimmt ist. Für Befestigungszemente und prothetische Zwecke sind bereits niedrigere Konzentrationen vorteilhaft. Die wässrigen Lösungen sollten Viskositäten von mindestens 0,5 Poise, jedoch höchstens 300 Poise haben. Ein bevorzugter Viskositätsbereich liegt zwischen 2 und 200, insbesondere zwischen 5 und 100 Poise (bei 25°C).

Es ist üblich, Dentalzemente prädosiert in sogenannten Schüttelkapseln zu vertreiben. In diesen werden Flüssigkeit und Pulver in zwei getrennten Kammern vorgesehen und unmittelbar vor Gebrauch vereinigt und mechanisch gemischt. Diese Prädosierung ist auch auf die erfindungsgemäßen Dentalmassen anwendbar.

Gemäß der weiteren vorteilhaften Ausführungsform (ii) der Erfindung ist die Anmischkomponente der Dentalzemente, d. h. die Oligomer- bzw. Polymer-Säuren gemäß Bestandteil (a), Bestandteil des Pulvergemisches und liegt als Vormischung aus Glaspulver und säurefunktionellen Oligomeren bzw. Polymeren vor. Die Anmischkomponente kann dann einfach mit Wasser, gegebenenfalls mit den übliche Zusätzen angemischt werden.

Zwischen beiden Ausführungsformen i) und ii) sind fließende Übergänge möglich: So können z. B. die Oligomer- und Polymer-Säuren je zur Hälfte der flüssigen und der pulverförmigen Anmischkomponente zugesetzt werden.

Auch bei der Ausführungsform ii) kann es zweckmäßig sein, sie prädosiert in Schüttelkapseln vorzusehen und zu vertreiben. Es kann auch besonders vorteilhaft sein, das Pulvergemisch zu einer Tablette zu verpressen.

Neben der Anwendung in Dentalzementen können die Verbindungen XIV bis XXIV auch als Adhäsivvermittler in sogenannten Bondingzusammensetzungen verwendet werden. Diese sind entweder ungefüllt (0 Gew.-% an Komponente (b)) oder niedrig gefüllt (5 bis 30 Gew.-% an Komponente (b)).

Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (d) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein. Im Falle der zementabbindenden Systeme können sowohl der Pulver- als auch der flüssigen Komponente Chelatbildner zugesetzt werden, vorzugsweise Weinsäure, um die Aushärtecharakteristik zu verbessern [s. DE-A-23 19 715].

Die erfindungsgemäßen Dentalmassen eignen sich zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Befestigungszementen, Inlays, Onlays, Verblendschalen, provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien, zahntechnischen Werkstoffen sowie Abformmaterialien.



Im Folgenden soll die Erfindung durch Beispiele näher erläutert werden.

## Beispiele

### Beispiel 1

#### Synthese und oxidativer Abbau von Poly-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäure

30 g Exo-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden zusammen mit einer Lösung aus  $K_2[RuCl_5] \cdot xH_2O$  in 105 g Wasser auf 60°C unter Rühren erwärmt. Nach etwa 45 Minuten entsteht eine klare hochviskose Lösung. Diese wird auf 90°C erwärmt und innerhalb von einer Stunde tropfenweise mit insgesamt 10,0 g 30%-iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Anschließend wird die Lösung bis zur Trockne eingeeengt und mit Wasser auf etwa 50% verdünnt.

### Beispiel 2

#### Herstellung eines Glasionomerzements mit erfindungsgemäßen Polymersäuren

200 mg der wässrigen Lösung aus Beispiel 1 werden mit 200 mg einer wässrigen Polycarbonsäurelösung (CHELON-FIL-Flüssigkeit, Fa. ESPE, Seefeld) vermischt. Diese Mischung wird mit 1,2 g reaktivem Glaspulver (CHELON-FIL-Pulver, Fa. ESPE, Seefeld) zu einer Paste angespatelt. Zur Bestimmung der Druck- und Biegefestigkeitswerte wird der frisch angemischte Zement in die entsprechenden Prüfkörperformen eingebracht und verbleibt dort bis zum Abbindeende (ca. 5 Minuten). Anschließend werden die Prüfkörper entformt und an einer Zwick-Universal-Prüfmaschine entsprechend der Norm ISO-Norm 4049 bzw. der ISO-Norm 9917 vermessen. Die Ergebnisse der Materialprüfung sind Tabelle 1 zu entnehmen.

### Beispiel 3

#### Herstellung eines einkomponentigen radikalisch polymerisierenden Dental-Füllungs-Materials

30g Exo-7-oxabicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid werden in 23,5 g Hydroxethylmethacrylat (HEMA) gelöst und 10 Stunden gerührt. Anschließend wird mit einer Lösung aus 105 g Wasser und  $K_2[RuCl_5] \cdot xH_2O$  (c= 140 mg/ml) aufgenommen und unter Rühren auf 60°C erwärmt. Nach etwa 45 Minuten entsteht eine klare hochviskose Lösung, welche für mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet wird. Anschließend wird der zähfließende Rückstand mit 10 g Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA) verdünnt. 10 g dieser Mischung werden mit 10 g Bis-(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decandiacrylsäureester und 0,07 g Campherchinon gemischt und anschließend mit 0,5 g hochdisperssem Siliciumdioxid (Aerosil OX50, Fa. Degussa) sowie 79,5 g feingemahlenem Quarzpulver zu einer homogenen Paste verknetet. Zur Bestimmung der Druck- und Biegefestigkeitswerte wird die Paste in die entsprechenden Prüfkörperformen eingebracht und entsprechend den Angaben der ISO-Norm 4049 bzw. der ISO-Norm 9917 belichtet. Die Bestimmung des Volumenschumpfes erfolgt durch Linometermessung. Die Ergebnisse der Materialprüfung sind Tabelle 2 zu entnehmen.

### Beispiel 4

#### Herstellung eines einkomponentigen kationisch polymerisierenden Dental-Füllungs-Materials

10 g des Polymers welches aus Monomer 9 des Literaturzitates A. Demonceau, A.W. Stumpf, E. Saive, A.F. Noels; Macromolecules (1997), 30 3127-3136 durch ROMP erhältlich ist, wird mit 10 g 3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexylcarboxylat, 0,8 g Ferroceniumhexafluorantimonat und 0,9 g Cumolhydroperoxid gemischt und anschließend mit 0,5 g hochdisperssem Siliciumdioxid (Aerosil OX50, Fa. Degussa) sowie 79,5 g feingemahlenem Quarzpulver zu einer homogenen Paste verknetet. Zur Bestimmung der Druck- und Biegefestigkeitswerte wird die Paste in die entsprechenden Prüfkörperformen eingebracht und entsprechend den Angaben der ISO-Norm 4049 bzw. der ISO-Norm 9917 belichtet. Die Bestimmung des Volumenschumpfes erfolgt durch Linometermessung. Die Ergebnisse der Materialprüfung sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 1

Mechanische Eigenschaften des erfindungsgemäßen Glasionomerzementes im Vergleich zu einem bekannten Glasionomerzement

	Beispiel 2	Ketac-Fil (Fa. ESPE, Seefeld)
Druckfestigkeit [MPa] <sup>a)</sup>	157	165
Biegefestigkeit [MPa] <sup>b)</sup>	52	35

Tabelle 2

Mechanische Eigenschaften der Dentalmasse gemäß Beispiel 3 im Vergleich zu einem bekannten Komposit-Füllungs-  
material

	Beispiel 3	Pertac II (Fa. ESPE, Seefeld)
Druckfestigkeit [Mpa] <sup>a)</sup>	412	420
Biegefestigkeit [MPa] <sup>a)</sup>	98	110
Volumenschrumpfung [%] <sup>c)</sup>	1,6	2,3

15

Tabelle 3

Mechanische Eigenschaften der Dentalmasse gemäß Beispiel 4 im Vergleich zu einem bekannten Komposit-Füllungs-  
material

	Beispiel 4	Pertac II (Fa. ESPE, Seefeld)
Druckfestigkeit [Mpa] <sup>a)</sup>	390	420
Biegefestigkeit [MPa] <sup>a)</sup>	90	110
Volumenschrumpfung [%] <sup>c)</sup>	1,4	2,3

20

a) Gemessen gemäß ISO-Norm 4049

b) Gemessen gemäß ISO-Norm 9917

c) Gemessen mit ACTA-Linometer (A.J. de Gee, A.J. Feilzer, C.L. Davidson; Dent Mat (1993), 9,

25

11-14)

### Patentansprüche

30

#### 1. Dentalmasse enthaltend

(a) 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), Oligomere und/oder Polymere,

(b) 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), Füllstoffe,

(c) 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (a), mindestens eines Initiators oder eines Initiatorsystems,

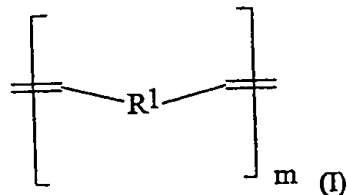
(d) 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b), übliche Hilfsstoffe, einschließlich Pigmente, röntgenopake Zu-

35

satzstoffe und/oder Thixotropie-Hilfsmittel,

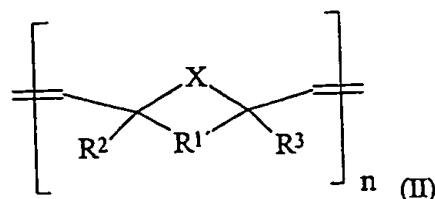
**dadurch gekennzeichnet**, daß 5 bis 100 Gew.-% der Komponente (a) Oligomere- bzw. Polymere der allge-

40



45

bzw.



50

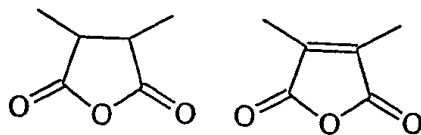
sind, in welchen bedeuten:

X gleich  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{O}$  oder  $\text{S}$ ,

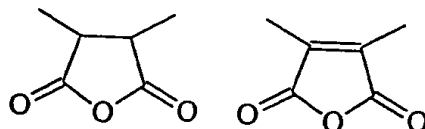
m einen Wert von 10 bis 20.000,

n einen Wert von 10 bis 20.000,

$\text{R}^1$  gleich  $-\text{CHR}^4-\text{CHR}^5-$ ,  $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ ,



$\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -Alkylen,  $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -Alkenylen,  $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ -Epoxyalkylen, oder  $\text{C}_6-\text{C}_{15}$ -o-Arylen welches durch Alkyl,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^6$ ,  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  oder  $\text{F}$  substituiert sein kann,  $\text{R}^1$  gleich  $-\text{CHR}^4-\text{CHR}^5-$ ,  $-\text{CR}^4=\text{CR}^5-$ ,



$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  gleich  $\text{H}$ ,  $\text{C}_1-\text{C}_{15}$ -Alkyl,  $\text{C}(\text{O})\text{OR}^6$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{NHR}^6$ ,  $\text{PO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{OH}$  und  $\text{R}^6$  gleich  $\text{H}$  oder einen linearen, verzweigten oder cyclischen  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$ -Alkyl- oder -Arylrest, der 0-10 O- oder N-Atome und 0 bis 5 Carbonylgruppen enthalten kann und gesättigt oder ungesättigt ist, mit der Maßgabe, daß diese Verbindungen Gruppen enthalten, welche durch radikalische oder kationische Polymerisation bzw. durch eine Zementreaktion zu einer Aushärtung der Massen führen.

2. Dentalmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Bestandteile (a) bis (d) in den folgenden Mengenanteilen enthält:

- 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b),
- 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b),
- 0,05 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf (a), und
- 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf (a) + (b).

3. Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) durch radikalische Polymerisation aushärtbar ist.

4. Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) ethylenisch ungesättigt ist.

5. Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen enthält.

6. Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) durch kationische Polymerisation aushärtbar ist.

7. Dentalmasse nach den Ansprüchen 1, 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) Epoxygruppen enthält.

8. Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) durch eine Zementreaktion aushärtbar ist.

9. Dentalmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Pulverkomponente und einer Anmischflüssigkeit besteht und der Bestandteil (a) in der Pulverkomponente enthalten ist.

10. Dentalmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Pulverkomponente und einer Anmischflüssigkeit besteht und der Bestandteil (a) in der Anmischflüssigkeit enthalten ist.

11. Verwendung der Dentalmasse nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Füllungsmaterialien, Befestigungszementen, Inlays, Onlays, Verblendschalen, provisorischen Kronen- und Brückenmaterialien, zahntechnischen Werkstoffen, Modellmaterialien, sowie Abformmaterialien.

- Leerseite -